Beiträge zur Kenntnis

des

Allyl-β-naphtylsulfons.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der Hohen philosophischen Fakultät

der Landesuniversität Rostock

vorgelegt

von

Carl Artmann

aus

Braunschweig.

Rostock.

Carl Hinstorffs Buchdruckerei.

1896.

Referent: Prof. Dr. A. Michaelis.

Einleitung.

Die ersten Versuche, zu ungesättigten Sulfonen[1] zu gelangen, wurden von W. Autenrieth[2] angestellt.

Zu diesem Zwecke behandelte er Allylsulfid und Thiophen mit Permanganatlösung; hierbei entstanden grosse Mengen von Schwefelsäure, aber kein Sulfon. Auch die Versuche desselben, durch Oxydation von Thiophenyl- und Thioäthylderivaten der Krotonsäure z. B. $CH_3.C.(SC_2H_5):CH.COOH$ Sulfonkarbonsäuren darzustellen, blieben resultatlos. Dagegen entstand die β - Äthylsulfonkrotonsäure $CH_3.C(SO_2C_2H_5).CH.CO_2H$ durch Behandlung des β - Diäthylsulfonbuttersäureesters

$$CH_3C(SO_2C_2H_5)_2CH_2CO_2C_2H_5$$

mit Natronlauge unter geeigneten Bedingungen und zwar geht die Reaktion im Sinne der Gleichung vor sich:

---

[1]) Man versteht hierunter die Verbindung eines Sulfonrestes (z. B. $C_6H_5SO_2$) mit dem Radikal eines ungesättigten Kohlenwasserstoffs.

[2]) Annalen der Chemie 259, 232.

$$CH_3\,C(SO_2\,C_2\,H_5)_2\,CH_2\,CO_2\,C_2\,H_5 + 2NaOH =$$
$$CH_3\,.\,C(SO_2\,C_2\,H_5):CH\,CO_2\,Na + C_2\,H_5\,OH +$$
$$C_2\,H_5\,SO_2\,Na + H_2O.$$

Jedoch gelang es nicht, durch Behandlung der so resultierenden ungesättigten Sulfonkarbonsäure mit Kalilauge ein wirkliches ungesättigtes Sulfon darzustellen. Es wurden letztere zuerst erhalten von R. Otto und Oskar Schaffair[1] durch Einwirkung sulfinsaurer Salze auf die Bromide ungesättigter Kohlenwasserstoffe; dieselben stellten auf diese Weise das Allylphenylsulfon $C_3\,H_5\,SO_2\,C_6\,H_5$ und das Allyl-p-tolylsulfon $C_3\,H_5\,SO_2\,C_7\,H_7$ dar.

Diese Verbindungen weichen in verschiedenen Punkten von dem sonstigen Verhalten der Sulfone ab; es war deshalb nicht uninteressant, analoge Verbindungen nach ähnlichen Gesichtspunkten zu untersuchen.

Zweck der vorliegenden Arbeit ist, die dem Phenylallylsulfon entsprechende β-naphtylverbindung darzustellen und näher zu studieren.

---

[1]) R. Otto. Über Allylphenylsulfon und Allyl-p-tolylsulfon. Annalen der Chemie 283, 181.

Darstellung und Eigenschaften des Allyl-β-naphtylsulfons $CH_2:CH.CH_2SO_2C_{10}H_7$.

Zur Darstellung dieses Körpers lässt man nach der R. Ottoschen Methode Allylbromid auf β-naphtalinsulfinsaures Alkali einwirken.

Der Prozess verläuft dann in dem Sinne der Gleichung:

$$C_{10}H_7SO_2Na + C_3H_5Br = NaBr + C_{10}H_7SO_2C_3H_5.$$

β-naphtalinsulfinsaures Natrium wird mit einem Überschuss von Allylbromid[1] in einem mit Rückflusskühler versehenen Kölbchen solange anf dem Wasserbade erhitzt, bis das Gemenge zu einem homogenen Brei zusammensintert.

Nachdem das überschüssige Allylbromid bei Wasserbadtemperatur abdestilliert ist, wird der Rückstand zur Entfernung des entstandenen Bromnatriums und des unveränderten sulfinsauren Salzes nach Zusatz

[1]) Die bei der Darstellung von Allylphenyl und Allyl-p-tolylsulfon erfolgende Einwirkung von Bromallyl auf sulfinsaures Salz in alkoholischer Lösung hatte sich bei später wiederholten Versuchen als überflüssig erwiesen, und ist deshalb bei obiger Darstellungsmethode der Zusatz von Alkohol unterblieben.

von Wasser ein wenig erwärmt. Das in Wasser unlösliche Produkt wird nach dem Abfiltrieren und Trocknen in siedendem Alkohol aufgenommen und mit Tierkohle entfärbt. Aus der erkalteten Lösung scheiden sich dann weisse glänzende, lang gestreckte Nadeln ab.

Analyse I.

0,2132 g Substanz ergaben 0,5236 g CO_2, entsprechend 0,1428 g C = 66,97 % C und 0,1017 g H_2O, entsprechend 0,0113 g H = 5,3 % H.

Analyse II.

0,8132 g Substanz ergaben 0,7910 g $BaSO_4$, entsprechend 0,1086 g S = 13,4 % S.

Berechnet auf: $C_3H_5SO_2C_{10}H_7$			Gefunden: I.	II.
C_{13}	= 156	= 67,2 %.	66,97 %.	
H_{12}	= 12	= 5,2 „	5,3 „	
S	= 32	= 13,8 „		13,4 %.
O_2	= 32	= 13,8 „		
	232			

Das auf die angegebene Weise dargestellte Allyl-β-naphtylsulfon schmilzt bei 95°, ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Benzol und Methylalkohol, unlöslich in Wasser.

Es wurde nach dieser Methode eine Ausbeute von ca. 92 % erzielt.

II.

Verhalten des Sulfons gegen Natronlauge.

a) Verhalten gegen wässerige Natronlauge.

Man glaubte früher, in dem verschiedenen Verhalten der Sulfone und der ihnen isomeren Sulfinsäureester gegen Ätzalkalien ein sicheres Unterscheidungsmerkmal zwischen beiden zu besitzen; indem natürlich letztere als Ester durch Lauge sich leicht verseifen lassen; indessen sind auch neuerdings verseifbare Sulfone bekannt geworden.

E. Baumann setzt in einer Abhandlung: „Über die Verseifbarkeit der Sulfone“ [1] fest, dass man unter Verseifbarkeit der Sulfone das leichte Zerfallen derselben in ihre Komponenten bei der Einwirkung von Normallauge zu verstehen habe. Dies Verhalten zeigen einige Disulfone, und zwar sind es diejenigen Disulfone, welche die Sulfongruppen an einem Kohlenstoffatom gebunden enthalten, im Gegensatze hierzu sind diejenigen Disulfone nicht verseifbar, bei welchen die Sulfongruppen an zwei benachbarten Kohlenstoffatomen sich befinden. Sind dagegen die Sulfongruppen durch ein oder mehrere Kohlenstoffatome getrennt, so sind sie wiederum verseifbar.

Um nun zu entscheiden, ob das Allyl-β-naphtylsulfon im Sinne der Baumannschen Definition zu den verseifbaren resp. nicht verseifbaren Sulfonen zu rechnen sei, wurde 1 g Sulfon mit 10 ccm Normalnatronlauge in einem Kölbchen während mehrerer Stunden erhitzt, und dann die Lauge mit

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 24, 2276.

Normalsalzsäure zurücktitriert, hierzu waren 10 ccm nötig.

Hätte die Natronlauge unter Verseifung auf das Sulfon eingewirkt, so hätte dies im Sinne der Gleichung:

$$C_3H_5SO_2C_{10}H_7 + NaOH =$$
$$C_3H_5OH + C_{10}H_7SO_2Na$$

erfolgen, und dementsprechend ein Teil Lauge zur Bildung von sulfinsaurem Salz verbraucht werden müssen. Im vorliegenden Falle wären zur vollständigen Verseifung 4,2 ccm Lauge nötig gewesen.

Es geht also aus dem Umstande, dass keine Lauge verbraucht ist, hervor, dass die Verseifung nicht eingetreten ist.

Demnach ist das Allyl-β-naphtylsulfon nach Baumanns Auffassung über Verseifbarkeit zu den nicht verseifbaren Sulfonen zu rechnen.

b) Verhalten gegen alkoholische Natronlauge.

Bei der Einwirkung von alkoholischer Lauge auf das Allylphenyl- und das Allyl-p-tolylsulfon beobachteten Otto und Schaffair[1], dass sich diese Verbindungen dabei leicht in Allylalkohol und sulfinsaures Salz zersetzen.

Bei dem in analoger Weise mit dem Allyl-β-naphtylsulfon ausgeführten Versuche konnte weder Alkohol noch sulfinsaures Salz nachgewiesen werden.

Das Reaktionsprodukt war stark verharzt, es konnte aber daraus ein Körper isoliert werden, der

[1]) Annalen der Chemie 283, 186.

bei 138° schmilzt und mit demjenigen identisch ist, der bei Behandlung des Sulfons mit Wasser unter Druck entsteht.

Über die Konstitution und Bildungsweise desselben wird im folgenden die Rede sein.

III.

Verhalten des Sulfons gegen Wasser.

Es lag von vornherein die Vermutung nahe, dass in dem vorhergehenden Versuche der gebildete Körper durch Anlagerung von Wasser an das Sulfon entstanden sei, indem bekanntlich die Ätzalkalien vielfach diese Rolle spielen. Nun sind in der Litteratur Belege dafür vorhanden, dass ungesättigte Verbindungen schon bei der Einwirkung von Wasser unter Druck die Bestandteile des Wassers anzulagern im stande sind, z. B. geht die Fumarsäure mit einem grossen Überschuss an Wasser auf 150° erhitzt in die inaktive Apfelsäure über.[1]

$$COOH.CH{:}CH.COOH + H_2O = COOH.CH.OH.CH_2COOH.$$

Es war deshalb interessant zu prüfen, ob bei der Einwirkung von Wasser auf das Sulfon derselbe Körper entstände wie bei der Einwirkung von Natronlauge.

Zu diesem Zweck wurde der folgende Versuch ausgeführt:

Nach achtstündigem Erhitzen von 2 g Sulfon im zugeschmolzenen Rohr bei 150° schied sich beim Er-

[1]) Bullet. soc. chim. 30, 147.

kalten in der Flüssigkeit ein Körper in feinen blättrigen Krystallen ab, während sich am Boden eine zusammengeschmolzene Masse befand, die aus unverändertem Sulfon bestand. Ersterer wurde aus Alkohol unter Behandlung mit Tierkohle umkrystallisiert und zeigte den Schmelzpunkt 138° sowie auch die übrigen Eigenschaften des bei der Behandlung mit Natronlauge erhaltenen Körpers, indem sich derselbe in den bekannten Lösungsmitteln sehr leicht löst, dagegen unlöslich in kaltem Wasser ist.

Analyse:

0,0946 g Substanz ergaben 0,2164 g CO_2, entsprechend 0,0590 g C = 62,3 % und 0,0479 g H_2O, entsprechend 0,0053 g H = 5,6 % H.

Berechnet auf: $C_3H_6OHSO_2C_{10}H_7$			Gefunden:
C_{13}	= 156	= 62,4 %.	62,3 %.
H_{14}	= 14	= 5,6 „	5,6 „
S	= 32		
O_3	= 48		
	250		

Wir werden im späteren sehen, dass dieser Körper auch mit demjenigen identisch ist, der bei Behandlung des Bromwasserstoffadditionsproduktes mit Wasser entsteht, und dem, seiner Bildungsweise entsprechend, die Formel $CH_3.CHOH.CH_2SO_2C_{10}H_7$ zukommt.

Im vorliegenden Falle muss derselbe durch An-

lagerung von Wasser an das Sulfon im Sinne der Gleichung:

$$CH_2:CH.CH_2SO_2.C_{10}H_7 + H_2O =$$
$$CH_3.CH.OH.CH_2.SO_2C_{10}H_7$$

entstanden sein.

IV.

Verhalten des Sulfons gegen naszierenden Wasserstoff.

Im allgemeinen verhalten sich die Sulfone gegen naszierenden Wasserstoff indifferent, und es beruht sogar eine Methode zur Trennung der Sulfone von den Disulfoxyden darauf, dass erstere von naszierendem Wasserstoff nicht angegriffen werden. Auch hierin machen das Allylphenyl- und Allyl-p-tolylsulfon eine Ausnahme. Dieselben zersetzen sich durch naszierenden Wasserstoff leicht nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5SO_2C_3H_5 + 4H = C_6H_5SH + C_3H_5OH + H_2O.$$

Es ist dies durch den sofort auftretenden Merkaptangeruch zu erkennen.

Die diesbezüglichen Versuche an dem Allyl-β-naphtylsulfon zeigten jedoch, dass sich dasselbe indifferent gegen naszenten Wasserstoff verhält.

5 g Sulfon wurden mehrere Stunden in einer Lösung von alkoholischer Salzsäure mit Zink behandelt, was unter starker Erwärmung vor sich ging.

Darauf wurde die klare Lösung in Wasser gegossen, wobei sich ein glänzend weisser Körper ausschied, der bei 95° schmolz. Wäre die Reduktion

vor sich gegangen, so hätte man zu dem β-Naphtylsulfhydrat gelangen müssen

$$C_{10}H_7SO_2C_3H_5 + 4H = C_{10}H_7SH + C_3H_5OH + H_2O.$$

Dieser Körper schmilzt bei 75°. Im vorliegenden Falle ist das Sulfon vom Schmelzpunkt 95° durch den naszierenden Wasserstoff also nicht verändert worden.

V.

Verhalten des Sulfons gegen Brom.

Es ist eine charakteristische Eigenschaft von sämtlichen ungesättigten, aliphatischen Verbindungen, unter Aufhebung der doppelten Bindung Brom zu addieren; es lag deshalb nahe, dass auch das Allyl-β-naphtylsulfon bei der Behandlung mit Brom gemäss folgender Gleichung reagieren würde

$$CH_2{:}CH.CH_2SO_2C_{10}H_7 + Br_2$$
$$= CH_2Br.CH.Br.CH_2SO_2C_{10}H_7.$$

Zur Darstellung dieses Bromadditionsproduktes löst man am zweckmässigsten das Sulfon in Eisessig und fügt nach und nach unter Umschütteln etwas mehr als die berechnete Menge Brom hinzu. Aus dieser Lösung wird das Dibromid durch Wasser als ein gelblicher Körper ausgefällt.

Zur Reindarstellung desselben wird er durch Absaugen von der Mutterlauge befreit, mit Wasser ausgewaschen und dann in siedendem Eisessig aufgenommen. Die in der Kälte auskrystallisierenden weissen feinen Nädelchen schmelzen bei 85°.

In Alkohol, Äther, Eisessig, Essigäther und

Methylalkohol sind sie leicht löslich, unlöslich in Wasser. Besonders schön erhält man sie aus Methylalkohol, woraus sie sich in sternförmigen Gruppen absetzen. Auf diesem Wege erhält man eine nahezu theoretische Ausbeute, was nicht der Fall ist, wenn man nach dem Vorgange von Schaffair das Sulfon unter Wasser schmilzt und dann Brom hinzufügt.

Hierbei treten starke Verharzungen ein, und kann das Dibromid aus dem Reaktionsprodukte nur durch wiederholte fraktionierte Krystallisation abgeschieden werden.

Analyse I.

0,2760 g Substanz ergaben 0,4032 g CO_2, entsprechend 0,1099 g C = 39,8 % C und 0,0695 g H_2O, entsprechend 0,00772 g H = 2,8 % H.

Analyse II.

0,4648 g Substanz ergaben 0,4430 g AgBr, entsprechend 0,1885 g Br = 40,5 % Br.

Berechnet für:			Gefunden:	
$C_3H_5Br_2SO_2C_{10}H_7$			I.	II.
C_{13}	= 156	= 39,8 %	39,8 %	
H_{12}	= 12	= 3,0 „	2,8 „	
Br_2	= 160	= 40,8 „		40,5 %
S	= 32			
O_2	= 32			
	392			

VI.

Verhalten des Dibromides des Sulfons gegen Wasser.

Bei Behandlung mit Wasser unter gewöhnlichem Druck sowie auch im zugeschmolzenen Rohr bei einer Temperatur von 110° bleibt das Dibromid so gut wie unverändert. Nachdem dasselbe jedoch im zugeschmolzenen Rohr 6 Stunden bei 135° erhitzt war, waren nach dem Erkalten in der wässrigen Flüssigkeit, weisse nadelförmige Krystalle suspendiert, während am Boden eine graue zusammengeschmolzene Masse zurück blieb.

Die in dem Wasser suspendierten Krystalle erwiesen sich der Beilsteinschen Probe gegenüber als bromfrei, während das andere Produkt bromhaltig war und mit dem Dibromid identifiziert werden konnte. Die Flüssigkeit selber reagierte stark sauer und gab mit Silbernitrat eine Fällung von Bromsilber, ein Beweis dafür, dass bei der Reaktion Bromwasserstoff gebildet sein musste.

Es wurde nun das bromfreie Produkt von dem bromhaltigen mechanisch getrennt und aus Methylalkohol umkrystallisiert.

Die glänzend weissen Krystalle schmolzen bei 167°, lösten sich in Alkohol, Äther, Eisessig und in heissem Wasser unter Druck, während sie in kaltem Wasser unlöslich waren.

Voraussichtlich hätte bei der Einwirkung von Wasser auf das Dibromid die Reaktion im Sinne der Gleichung

$$CH_2Br.CHBr.CH_2.SO_2.C_{10}H_7 + 2\,H_2O = CH_2.OH.CH.OH.CH_2SO_2C_{10}H_7$$

vor sich gehen müssen; es hätte also in diesem Falle ein Körper entstehen müssen, der folgende prozentische Zusammensetzung besitzt:

C_{13}	= 156	= 58,64 %	
H_{14}	= 14	= 5,26	„
S	= 32	= 12,03	„
O_4	= 64	= 24,06	„
	266		

Verschiedene Analysen zeigten jedoch, dass das vorliegende Produkt einen bedeutend höheren Kohlenstoffgehalt hat.

Es lag ja nun von vornherein nahe anzunehmen, dass dies durch Austritt von Wasser aus dem Molekül bedingt sei, — eine Reaktion die vielfach bei den Glykolen beobachtet ist.

In der That stimmen die Analysenresultate auf die unitäre Formel $C_{13}H_{12}SO_3$.

Analyse:

0,1021 g Substanz ergaben 0,2355 g CO_2, entsprechend 0,0642 g C = 62,9 % C und 0,0470 g H_2O, entsprechend 0,0052 g H = 5,0 % H.

Berechnet auf $C_{13}H_{12}SO_3$:			Gefunden:
C_{13}	= 156 = 62,9 %		62,9 %
H_{12}	= 12 = 4,8	„	5,0 „
S	= 32		
O_3	= 48		
	248		

Was nun die Konstitution dieses Körpers anlangt,

so wird man leicht zu der Annahme neigen, dass es sich hier um eine anhydridartige, dem Äthylenoxyd analoge Verbindung handele.

$$CH_2OH.CH.OH.CH_2.SO_2C_{10}H_7 - H_2O =$$
$$CH_2.CH.CH_2.SO_2C_{10}H_7.$$
$$\diagdown\diagup$$
$$O$$

Es wird diese Vermutung auch dadurch bestätigt, dass ganz ähnlich konstituierte Körper z. B. das Epichlorhydrin

$$CH_2 . CH.CH_2.Cl$$
$$\diagdown\diagup$$
$$O$$

in der Litteratur bekannt sind.

Dem entgegen steht aber die Erfahrung, dass derartige Anhydridbildungen, sei es nun beim Erhitzen für sich oder mit 50 % Schwefelsäure, nur bei solchen Glykolen eintreten, in denen die zweite Hydroxylgruppe zu der ersteren sich in der γ- oder δ-Stellung befindet.[1]

Die einzige Bildungsweise der α-Alkylenoxyde ist die Einwirkung von Alkalien auf die Chlorhydrine.

$$Cl.CH_2.CH_2OH + KOH = (CH_2)_2O + KCl + H_2O.$$

Die α-Glykole bilden bei analogen Reaktionen ungesättigte Alkohole, Aldehyde und Pinakoline je nach der Konstitution der betreffenden Verbindungen.

Im vorliegenden Falle wird wahrscheinlich ein ungesättigter Alkohol entstanden sein.

$$CH_2OH.CH.OH.CH_2SO_2C_{10}H_7 - H_2O =$$
$$CH.OH:CH.CH_2.SO_2.C_{10}H_7.$$

[1]) Ber. d. deutschen chem. Ges. 18, 3285; 19, 2843.

Es ist diese Erscheinung bei der Behandlung der Dibromide des Allylphenyl- und Allyl-p-tolylsulfons von R. Otto und Schaffair nicht beobachtet worden, dieselben erhalten durch Einwirkung von Wasser die entsprechenden Glykole, und zwar ist die Umsetzung eine vollständige, während bei dem entsprechenden Versuch mit Allyl-β-naphtylsulfon nur sehr wenig des fraglichen Körpers gebildet wird. Es ist dies jedenfalls dem Umstande zuzuschreiben, dass die bei der Reaktion gebildete Bromwasserstoffsäure auf den entstandenen ungesättigten Alkohol unter Rückbildung des Dibromides einwirkt.

$$CH.OH:CH.CH_2.SO_2.C_{10}H_7 + 2HBr =$$
$$CH_2Br.CH.Br.CH_2.SO_2C_{10}H_7 + H_2O.$$

Da es nun zum näheren Studium des fraglichen Körpers von grossem Interesse war, einen Weg ausfindig zu machen, um grössere Mengen davon darzustellen, so wurde versucht, dieses durch Zusatz von Kaliumkarbonat zu erreichen, indem durch dasselbe die gebildete Bromwasserstoffsäure entfernt wird; jedoch erwies sich dies Verfahren als ungünstig, da hierbei starke Verharzungen eintreten. Ebenso führten die Versuche, die mit frisch gefälltem Silberoxyd zur Austauschung der Bromatome gegen Hydroxyl angestellt wurden, zu keinem Resultate. Bei Behandlung des Dibromides mit Silberoxyd in Wasser unter gewöhnlichem Drucke blieb dasselbe unverändert; auch in ätherischer Lösung im zugeschmolzenen Rohr wird es bei weniger hohen Temperaturen nicht an-

gegriffen, bei höheren Temperaturen treten starke Verharzungen ein.

Es wurde ferner versucht, das Dibromid in Eisessig mit essigsaurem Natrium in den entsprechenden Ester zu verwandeln,

$$CH_2Br.CH.Br.CH_2.SO_2.C_{10}H_7 + 2\,CH_3COONa = CH_2O(CH_3CO).CH.O(CH_3CO).CH_2.SO_2.C_{10}H_7 + 2\,NaBr$$

um durch Einwirkung von Natronlauge dann zu dem entsprechenden Alkohol zu gelangen, doch auch auf diesem Wege konnten keine besseren Resultate erzielt werden, da das Reaktionsprodukt zum grössten Teil aus harzigen Massen bestand.

Es musste deshalb hier auf die nähere Untersuchung des durch Einwirkung von Wasser auf das Dibromid erhaltenen Körpers verzichtet werden.

VII.

Verhalten des Sulfons gegen Bromwasserstoff.

Bekanntlich addieren die ungesättigten Verbindungen nicht nur die Halogene sondern auch die Haloidsäuren.

Um Bromwasserstoff an das Sulfon anzulagern, verfährt man am zweckmässigsten folgendermassen:

Man sättigt Eisessig mit gasförmigem Bromwasserstoff und lässt denselben auf das Sulfon einwirken. In der Kälte tritt die Umsetzung nicht ein, sondern erst bei höheren Temperaturen, bei welchen der Bromwasserstoff stark verflüchtigt wird. Deshalb

musste die Einwirkung im zugeschmolzenen Rohre vorgenommen werden.

Nach mehrstündigem Erhitzen auf 110° wird das Reaktionsprodukt in Wasser eingetragen, wobei sich am Boden eine schmutzige Masse absetzt. Derselben entzieht man zweckmässig die harzigen Bestandteile durch Behandlung mit Äther in der Kälte und löst dann den Rückstand in siedendem Alkohol, indem man die immer noch rötliche Färbung durch Behandlung mit Tierkohle entfernt. Aus der erkalteten Lösung scheiden sich weisse körnige Krystalle aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren bei 124° schmelzen.

Dieselben sind löslich in Alkohol und Eisessig, schwer löslich in Äther und unlöslich in Wasser.

Analyse I.

0,3185 g Substanz ergaben 0,1919 g Ag Br, entsprechend 0,0817 g Br = 25,6 % Br.

Analyse II.

0,2101 g Substanz ergaben 0,3800 g CO_2, entsprechend 0,1036 g C = 49,4 % C und 0,0825 g H_2O, entsprechend 0,0090 g H = 4,3 % H.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_3H_6BrSO_2C_{10}H_7$		I.	II.
C_{13} = 156	= 49,8 %		49,4 %
H_{13} = 13	= 4,1 „		4,3 „
Br = 80	= 25,5 „	25,6 %	
S = 32			
O_2 = 32			
313			

Es ist demnach die Reaktion im Sinne der Gleichung

$$CH_2{:}CH.CH_2.SO_2.C_{10}H_7 + HBr =$$
$$CH_3.CH.Br.CH_2.SO_2.C_{10}H_7$$

verlaufen.

Versuche, mit wässriger Bromwasserstoffsäure zu dem Bromwasserstoffadditionsprodukt zu gelangen, waren insofern ungünstig, als nur ein geringer Teil des Sulfons sich hierbei umsetzte.

VIII.

Verhalten des Bromwasserstoffadditionsproduktes des Sulfons gegen Wasser.

Es war von besonderem Interesse, die Einwirkung von Wasser auf das Bromwasserstoffadditionsprodukt zu prüfen, weil voraussichtlich hierbei durch Austausch des Bromatoms gegen Hydroxyl ein Körper von folgender Konstitution

$$CH_3.CH.OH.CH_2.SO_2.C_{10}H_7$$

entstehen muss.

Dieselbe Struktur kommt nun aller Wahrscheinlichkeit nach auch demjenigen Körper zu, welcher, wie wir gesehen haben, bei der Einwirkung von Wasser auf das Sulfon durch Aufnahme der Bestandteile des Wassers entsteht.

$$CH_2{:}CH.CH_2.SO_2.C_{10}H_7 + H_2O =$$
$$CH_3.CH.OH.CH_2.SO_2.C_{10}H_7.$$

Um nun zu prüfen, ob diese beiden Körper wirklich identisch sind, wurde der folgende Versuch ausgeführt:

0,5 g des Bromwasserstoffadditionsproduktes wurden mit Wasser in ein Rohr eingeschlossen und 5 Stunden auf 150° erhitzt; nach dem Erkalten waren in der Flüssigkeit glänzende Nadeln suspendiert, die sich der Beilstein'schen Probe gegenüber als halogenfrei erwiesen, während die am Boden befindliche zusammengeschmolzene Masse aus unverändertem Bromwasserstoffadditionsprodukt bestand.

Aus Methylalkohol umkrystallisiert, lieferte das halogenfreie Produkt weisse, körnige Krystalle, die bei 138° schmolzen.

Analyse:

0,0853 g Substanz ergaben 0,1955 g CO_2, entsprechend 0,0533 g C = 62,5 % C und 0,0432 g H_2O, entsprechend 0,0048 g H = 5,6 % H.

Berechnet für: $C_3H_6OHSO_2C_{10}H_7$		Gefunden:
C_{13} = 156	= 62,4 %	62,5 %
H_{14} = 14	= 5,6 „	5,6 „
O_3 = 48		
S = 32		
250		

Es besitzt also dieser Körper denselben Schmelzpunkt, dieselbe prozentische Zusammensetzung und dasselbe Aussehen wie derjenige, der bei Behandlung des Sulfons mit Wasser entstanden war, und ist hierdurch die Identität mit demselben als erwiesen anzusehen.

Im vorliegenden Falle ist derselbe nach folgender Gleichung entstanden:

$$CH_3.CH.Br.CH_2.SO_2.C_{10}H_7 + H_2O =$$
$$CH_3.CH.OH.CH_2.SO_2.C_{10}H_7 + HBr.$$

Die Ausbeute ist eine sehr geringe, indem wahrscheinlich der gebildete Bromwasserstoff auf den Alkohol unter Rückbildung des Bromwasserstoffadditionsproduktes einwirkt.

IX.

Verhalten des Sulfons gegen Jodwasserstoff.

Nach der unter VII. angegebenen Methode, das Bromwasserstoffadditionsprodukt darzustellen, ist die Ausbeute noch immer keine zufriedenstellende. Ausserdem ergiebt, wie wir später sehen werden, die Einwirkung von sulfinsaurem Alkali auf das Bromstoffadditionsprodukt sehr schlechte Resultate.

Aus diesen Gründen schien es angeraten, die Einwirkung von Jodwasserstoff auf das Sulfon und im Falle einer besseren Ausbeute das Verhalten des Jodwasserstoffadditionsproduktes gegen sulfinsaures Alkali zu prüfen. Es wurde hier in ganz analoger Weise verfahren wie bei den Versuchen zur Addition von Bromwasserstoff.

In mit Jodwasserstoff gesättigtem Eisessig wurden 5 g des Sulfons gelöst, in ein Rohr eingeschlossen und 5 Stunden auf 120° erhitzt, durch Wasser wurde hieraus eine dunkelbraun gefärbte Masse ausgefällt.

Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol, zuletzt unter Behandlung mit Tierkohle schieden sich aus der farblosen Lösung glänzend weisse körnige

Krystalle ab, die sich aber bei längerem Liegen an der Luft gelb färbten.

Schmelzpunkt 106°. Der Körper ist sehr leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Eisessig, Essigäther, weniger leicht in Äther, unlöslich in Petroläther.

Zur Kontrolle wurde nur eine Jodbestimmung gemacht.

	Berechnet auf: $C_3H_6JSO_2C_{10}H_7$		Gefunden:
C_{13}	= 156		
H_{13}	= 13		
SO_2	= 64		
J	= 126	= 35,1 %	34,6 %
	359		

Die Reinigung dieses Körpers war noch mit grösseren Schwierigkeiten verbunden wie die des Bromwasserstoffadditionsproduktes.

X.

Verhalten des Jodwasserstoffadditionsproduktes des Sulfons gegen Wasser.

Wenn man das Jodwasserstoffadditionsprodukt des Sulfons in gleicher Weise wie das Bromwasserstoffadditionsprodukt mit Wasser unter Druck behandelt, so resultiert ein Körper, der bei 138° schmilzt und auch im übrigen die Eigenschaften desjenigen Körpers zeigt, der unter VIII. beschrieben ist.

Es ist also hier in analoger Weise die Reaktion im Sinne der Gleichung

$$CH_3.CH.J.CH_2.SO_2.C_{10}H_7 + H_2O =$$
$$CH_3.CH.OH.CH_2.SO_2.C_{10}H_7 + HJ$$

verlaufen.

XI.

Verhalten des Bromwasserstoffadditionsproduktes des Sulfons gegen alkoholisches Kali.

Alkoholisches Kali wirkt unter Erwärmung auf die alkoholische Lösung des Bromwasserstoffadditionsproduktes ein, man setzt zweckmässig das alkoholische Kali allmählich zu, bis die Flüssigkeit deutlich alkalisch bleibt. Sodann wird der Alkohol abgedunstet, und der Rückstand mit Wasser ausgelaugt. Das in Wasser unlösliche harzige Produkt löst man in Alkohol und behandelt mit Tierkohle. Durch sehr sorgfältige Krystallisation lassen sich hieraus lang gestreckte Nadeln isolieren, die den Schmelzpunkt 95° zeigen, der Beilsteinschen Probe gegenüber sich als halogenfrei erweisen und auch in allen übrigen Eigenschaften identisch mit dem Allyl-β-naphtylsulfon sind.

Es ist demnach das Bromwasserstoffadditionsprodukt durch alkoholisches Kali gemäss der Gleichung

$$CH_3.CH.Br.CH_2.SO_2.C_{10}H_7 + KOH =$$
$$CH_2:CH.CH_2.SO_2.C_{10}H_7 + KBr + H_2O$$

zersetzt worden.

Einwirkung von β-naphtalinsulfinsaurem Alkali auf Propylenbromid, Trimethylenbromid und Allyltribromid.

R. Otto und Schaffair fanden, dass bei der Einwirkung von sulfinsaurem Salz auf die Dibromide des Allylphenyl- und Allyl-p-tolylsulfons keineswegs einheitliche Körper, sondern dass neben sehr wenig Trisulfonen hauptsächlich Disulfone entstanden.

Es war deshalb zur Beurteilung desjenigen Produktes, welches bei der Einwirkung von β-naphtalinsulfinsaurem Natrium auf das Bromadditionsprodukt des Allyl-β-naphtylsulfons entsteht, nötig 1. das Propylen-β-dinaphtylsulfon, 2. das Trimethylen-β-dinaphtylsulfon und 3. das Allyl-β-trinaphtylsulfon kennen zu lernen, deren Konstitutionen durch nachstehende Strukturformeln veranschaulicht werden.

I. $CH_3 . CH(SO_2 . C_{10}H_7) . CH_2(SO_2 . C_{10}H_7)$.

II. $CH_2(SO_2 . C_{10}H_7) . CH_2 . CH_2(SO_2 . C_{10}H_7)$.

III. $CH_2(SO_2 . C_{10}H_7) . CH(SO_2 . C_{10}H_7) . CH_2(SO_2 . C_{10}H_7)$.

a. Darstellung des Propylen-β-dinaphtylsulfons.

10 g Propylenbromid und 25 g Sulfinat wurden in Alkohol 20 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt. Sodann wurde der Alkohol abdestilliert, das Reaktionsprodukt zur Entfernung des entstandenen Bromnatriums mit Wasser versetzt, und der in Wasser unlösliche Rückstand in siedendem Alkohol gelöst. Beim Erkalten schieden sich hieraus glänzend weisse, blättrige Krystalle ab, die in den

bekannten Lösungsmitteln ausnehmend leicht sich lösen und den Schmelzpunkt 123° zeigen.

Analyse:

0,1922 g Substanz ergaben 0,4582 g CO_2, entsprechend 0,1249 g C = 65,01% C und 0,0872 g H_2O, entsprechend 0,0097 g H = 5,0% H.

	Berechnet für: $C_3H_6(SO_2C_{10}H_7)_2$		Gefunden:
C_{23}	= 276	= 65,09%	65,01%
H_{20}	= 20	= 4,7 „	5,0 „
$(SO_2)_2$	= 128		
	424.		

b) **Darstellung des Trimethylen-β-dinaphtylsulfons.**

In gleicher Weise wurden 20 g β-naphtalinsulfinsaures Natrium und 10 g Trimethylenbromid während mehrerer Tage auf dem Wasserbade erhitzt, darauf der Alkohol abgedunstet, und die Masse mit Wasser versetzt. Es resultierte ein braunes harziges Produkt, das mehrere Male aus Alkohol und schliesslich aus Methylalkohol unter Behandlung mit Tierkohle umkrystallisiert wurde und sich hieraus als weisser flockiger Körper abschied, der den Schmelzpunkt 146° zeigte.

Analyse:

0,1066 g Substanz ergaben 0,2521 g CO_2, entsprechend 0,0687 g C = 64,4% C und 0,0449 g H_2O, entsprechend 0,0049 g H = 4,6% H.

Berechnet auf:	Gefunden:
$C_3H_6(SO_2C_{10}H_7)_2$	
C = 65,09 %	64,4 %
H = 4,7 „	4,6 „

c) Einwirkung von Allyltribromid auf β-naphtalinsulfinsaures Natrium.

Äquimolekulare Mengen von Allyltribromid und β-naphtalinsulfinsaurem Natrium wurden mehrere Tage der Einwirkung in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade überlassen. Die Einwirkung war eine sehr geringe, der grösste Teil blieb unverändert. Es wurde deshalb die alkoholische Lösung in ein Rohr eingeschlossen und mehrere Stunden bei 120° erhitzt.

Hierbei ging die Umsetzung vor sich.

Nach dem Abdunsten des Alkohols wurde der in Wasser unlösliche Anteil durch eine Mischung von siedendem Benzol und Eisessig in Lösung gebracht.

Beim Erkalten setzte sich hieraus ein weisser flockiger Körper ab, der bei 230° schmilzt, in Alkohol und Äther unlöslich, in Benzol und Eisessig schwer löslich ist.

Analyse:

0,1700 g Substanz ergaben 0,4020 g CO_2, entsprechend 0,1096 g C = 64,49 % C und 0,0678 g H_2O, entsprechend 0,0075 g H = 4,4 % H.

Berechnet auf:		Gefunden:
$C_3H_5(SO_2C_{10}H_7)_3$		
C_{33}	= 396 = 64,49 %	64,49 %
H_{26}	= 26 = 4,2 „	4,4 „
$(SO_2)_3$	= 192	
	614	

Demnach stellt dieser Körper das Allyl-β-trinaphtylsulfon dar, und ist derselbe in ganz normaler Weise nach folgender Gleichung entstanden:

$$CH_2.Br.CH.Br.CH_2.Br + 3.C_{10}H_7.SO_2Na = CH_2(SO_2C_{10}H_7).CH(SO_2.C_{10}H_7).CH_2(SO_2.C_{10}H_7) + 3\,NaBr.$$

Die Mutterlauge von dem so erhaltenen Körper setzte zunächst harzige Massen ab, wovon abgegossen wurde.

Zuletzt krystallisierte ein weisser Körper aus in rogensteinartigen Gebilden, dessen Schmelzpunkt sich nach dem Reinigen auf 157° herausstellte. Es ist derselbe, der bei der Einwirkung von β-naphtalinsaurem Natrium auf das Dibromid des Sulfons entsteht und wird dort über die Konstitution desselben gesprochen werden.

XIII.

Einwirkung von β-naphtalinsulfinsaurem Alkali auf das Dibromid des Sulfons.

10 g Dibromid und 11 g β-naphtalinsulfinsaures Natrium wurden in Alkohol einige Tage am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erhitzt, indem die

dabei sauer werdende Flüssigkeit von Zeit zu Zeit neutralisiert wurde.

Es schied sich während dieser Operation ein weisser Körper ab. Derselbe wurde in der Wärme von der alkaholischen Lösung durch Abfiltrieren getrennt, mit Wasser behandelt und darauf in Benzol gelöst, woraus er sich beim Erkalten rein absetzte.

Von der alkoholischen Lösung wurde der Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt und der in Wasser unlösliche Teil in Eisessig und Alkohol gelöst.

Beim Erkalten fiel zuerst ein dunkles Harz aus, wovon abgegossen werden musste. Zuletzt krystallisierte ein Körper in weissen rogensteinartigen Gebilden.

Letzteres Produkt erwies sich als identisch mit ersterem, beider Schmelzpunkt liegt bei 157°.

Die Entstehung eines zweiten Körpers war hier nicht nachzuweisen.

Wäre die Reaktion im Sinne der Gleichung

$$CH_2Br.CH.Br.CH_2.SO_2.C_{10}.H_7 + 2\ .C_{10}H_7SO_2Na = CH_2(SO_2.C_{10}H_7).CH(SO_2.C_{10}H_7).CH_2(SO_2.C_{10}H_7) + 2\,NaBr$$

verlaufen, so mussten wir zu dem Trisulfon gelangen, welches wir bei der Einwirkung von Allyltribromid auf β-naphtalinsulfinsaures Alkali erhielten und das bei 230° schmilzt.

Die Strukturformel desselben ist nicht zweideutig, es muss also hier ein anderer Körper entstanden sein.

Eine analoge Erscheinung beobachtete R. Otto[1] bei Einwirkung von benzolsulfinsaurem Alkali auf die Dibromide des Allylphenyl- und Allyl-p-tolylsulfons, wobei die Reaktion im Sinne der Gleichung

$$C_3H_5Br_2SO_2C_3H_5 + 2\,C_6H_5SO_2Na + H_2O$$
$$= C_3H_6(SO_2C_6H_5)_2 + 2\,NaBr + HSO_3C_6H_5$$

vor sich geht.

Hierbei wird also Wasser zersetzt, ein Bromatom als Bromwasserstoff abgespalten, und der Rest $C_6H_5SO_2$ vereinigt sich mit OH unter Bildung von Sulfonsäure; letzteres war daran von vornherein deutlich zu erkennen, dass die Flüssigkeit nach wiederholter Neutralisation immer wieder sauer wurde.

Ganz dasselbe wurde auch im vorliegenden Falle bei der Einwirkung von β-naphtalinsulfinsaurem Natrium auf das Dibromid des Allyl-β-naphtylsulfons beobachtet, und müssen wir deshalb in ganz analoger Weise die Bildung eines Disulfons annehmen.

Analyse:

0,1660 g Substanz ergaben 0,3924 g CO_2, entsprechend 0,1070 g C = 64,5 % und 0,0682 g H_2O, entsprechend 0,0075 g H = 4,6 % H.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_3H_6(SO_2C_{10}H_7)_2$	
C = 65,0 %	64,5 %
H = 4,7 „	4,6 „

Es stimmen also mit dieser Annahme auch die Analysenresultate annähernd überein.

Was die Konstitution dieses Körpers angeht, so

[1]) Annalen der Chemie 283, 198.

sind für dieselbe zwei Möglichkeiten vorhanden. Entweder wird das Bromatom, welches sich am mittelständigen Kohlenstoff befindet, durch die Sulfongruppe ausgetauscht, und das Bromatom am endständigen Kohlenstoff abgespalten und durch H ersetzt, oder es tritt die Sulfongruppe an das endständige Kohlenstoffatom, und das am mittelständigen Kohlenstoff befindliche Bromatom wird durch Wasserstoff ersetzt. In dem ersteren Falle würden wir ein dem Propylenbromid, im zweiten Falle ein dem Trimethylenbromid analog konstituiertes Disulfon erhalten. Es müsste also die Reaktion im Sinne einer der folgenden Gleichungen verlaufen:

$$CH_2 . Br . CH . Br . CH_2 . SO_2 . C_{10} . H_7 + 2 . C_{10} H_7 SO_2 Na + H_2O = CH_3 . CH(SO_2 . C_{10} H_7) . CH_2 . (SO_2 . C_{10} H_7) + 2 NaBr . + C_{10} H_7 SO_3 H.$$

$$CH_2 . Br . CH . Br . CH_2 . SO_2 . C_{10} H_7 + 2 . C_{10} H_7 SO_2 Na + H_2 O = CH_2(SO_2 . C_{10} H_7) . CH_2 . CH_2(SO_2 C_{10} H_7) + 2 NaBr + C_{10} H_7 SO_3 H.$$

Um diese Frage zu entscheiden wurden das Propylen-β-dinaphtylsulfon durch Einwirkung von Propylenbromid auf β-naphtalinsulfinsaures Natrium und das Trimethylen-β-dinaphtylsulfon durch Einwirkung von Trimethylenbromid auf β-naphtalinsulfinsaures Natrium dargestellt. Der Schmelzpunkt ersterer Verbindung liegt, wie wir gesehen haben, bei 124°, letzterer bei 146°.

Mit diesen beiden Verbindungen kann also der vorliegende Körper nicht identisch sein. Es bleibt

deshalb nur noch eine Möglichkeit. Wie ein Blick auf die Formel des Propylen-β-dinaphtylsulfons zeigt, befindet sich darin ein unsymmetrisches Kohlenstoffatom,

$$CH_3 . CH . (SO_2 . C_{10} H_7) . CH_3 (SO_2 . C_{10} H_7)$$

es sind deshalb dafür zwei Körper denkbar, die zu einander in stereoisomerem Verhältnis stehen.

Zu demselben Schluss gelangt auch R. Otto,[1] der bei der Einwirkung von benzolsulfinsaurem Alkali auf das Bromadditionsprodukt des Allylphenylsulfons ein bei 101—102° schmelzendes Disulfon erhielt, während das Trimethylendiphenylsulfon einen Schmelzpunkt von 127—128°, das Propylendiphenylsulfon einen Schmelypunkt von 116° zeigte.

XIV.

Einwirkung von benzolsulfinsaurem Natrium auf das Dibromid des Sulfons.

Die Unterschiede zwischen der prozentischen Zusammensetzung des Allyl-β-trinaphtylsulfons sind ziemlich gering, ersteres enthält z. B. 64,5% C, letzteres 65,1% — Differenz 0,6%. Es können also hier verhältnismässig kleine Analysenfehler zu falschen Schlüssen Veranlassung geben.

Die Unterschiede in der prozentischen Zusammensetzung des Allyldiphenyl-β-naphtylsulfons

$$CH_2 (C_6 H_5 SO_2) CH (C_6 H_5 SO_2) CH_2 (C_{10} H_7 SO_2)$$

und des Propylenphenyl-β-naphtylsulfons

$$CH_3 CH (C_6 H_5 SO_2) CH_2 (C_{10} H_7 SO_2)$$

[1]) Annalen der Chemie 283, 198.

sind bedeutend grösser, ersteres enthält 58,3 %, letzteres 60,9 % C — Differenz 2,6 %.

Es lässt sich also in diesem Falle durch die Analyse leicht entscheiden, welchen von diesen beiden Körpern wir vor uns haben.

Zu diesem Zweck wurde der folgende Versuch angestellt.

Äquimolekulare Mengen von benzolsulfinsaurem Natrium und dem Dibromide des Allyl-β-naphtylsulfons wurden mehrere Tage in alkoholischer Lösung erhitzt, und die dabei sauer werdende Flüssigkeit von Zeit zu Zeit neutralisiert. Nach dem Abdunsten des Alkohols wurde der Rückstand mit Wasser ausgelaugt, in Alkohol gelöst und mit Tierkohle behandelt. Hieraus schied sich ein Körper von flockigem Aussehen ab, der noch keinen einheitlichen Schmelzpunkt zeigte, aus Methylalkohol krystallisierte er in büschelförmig angeordneten Nadeln, die bei 123° schmolzen.

Analyse:

0,2414 g Substanz ergaben 0,5346 g CO_2, entsprechend 0,1458 g C = 60,4 % C und 0,1017 g H_2O, entsprechend 0,0113 g H = 4,7 % H.

Berechnet auf:			Gefunden:
$C_3H_6(SO_2C_6H_5)(SO_2C_{10}H_7)$			
C_{19}	= 228	= 60,9 %	60,4 %
H_{18}	= 18	= 4,8 „	4,7 „
$(SO_2)_2$	= 128		
	374		

Es ist also hier die Reaktion in ganz analoger Weise wie bei der Einwirkung von β-naphtalinsulfinsaurem Natrium auf das Dibromid unter Bildung eines Disulfons verlaufen.

$$CH_2 . Br . CH . Br . CH_2(SO_2 . C_{10} H_7) + 2 . C_6 H_5 SO_2 Na + H_2O = CH_3 . CH_2(SO_2 . C_6 H_5) . CH_2(SO_2 . C_{10} H_7) + 2\,NaBr . + C_6 H_5 SO_3 H.$$

XV.

Darstellung des Dithio-β-naphtylallyl-β-naphtylsulfons zum Zweck der Überführung in das Allyl-β-trinaphtylsulfon.

Um die Bromatome im Dibromide durch den Rest des β-naphtylsulfhydrates zu ersetzen, wurden zu 8,2 g β-naphtylsulfhydrat[1] in absolutem Alkohol allmählich 1,2 g Natrium zugesetzt und hierzu 10 g des Dibromides hinzugefügt. Nachdem dieses Gemenge einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt war, schieden sich reichliche Mengen eines braunen flockigen Körpers ab. Als die Flüssigkeit nicht mehr alkalisch reagierte, wurde der Alkohol abgedunstet und die trockene Masse reichlich mit Wasser aus-

[1]) Das Sulfhydrat wurde folgendermassen dargestellt: β-naphtalinsulfonchlorid wurde durch Zinkstaub unter Zusatz von Alkohol in das sulfinsaure Zink übergeführt, dann allmählich alkoholische Salzsäure zugefügt und solange mit Zinkgranalien behandelt, bis das anfangs sich ausscheidende Sulfoxyd sich unter Reduktion zu Sulfhydrat wieder gelöst hat. Aus der klaren Lösung wurde letzteres durch Wasser ausgefällt.

gelaugt. Der so erhaltene Körper erwies sich der Beilsteinschen Reaktion gegenüber als halogenfrei. Derselbe wurde in Eisessig gelöst und setzte sich daraus in kleinen gelblichen Körnern ab, welche bei 129° schmolzen.

Der Körper ist unlöslich in Äther, Äthyl- und Methylalkohol, löslich in siedendem Eisessig.

Analyse:

0,1764 g Substanz ergaben 0,4640 g CO_2, entsprechend 0,1265 g C = 71,7 % C und 0,0768 g H_2O, entsprechend 0,0085 g H = 4,8 % H.

	Berechnet auf:		Gefunden:
$C_3H_5(SC_{10}H_7)_2SO_2C_{10}H_7$			
C_{33}	= 396	= 72 %	71,7 %
H_{26}	= 26	= 4,7 „	4,8 „
S_3	= 96		
O_2	= 32		
	550		

Es hat sich demnach die Umsetzung gemäss der Gleichung:

$$CH_2.Br.CH.Br.CH_2.SO_2.C_{10}H_7 + 2.C_{10}H_7SNa = CH_2(S.C_{10}H_7).CH(S.C_{10}H_7).CH_2(SO_2.C_{10}H_7) + 2NaBr$$

vollzogen.

Die Versuche, diesen Körper in das entsprechende Allyl-β-trinaphtylsulfon durch Oxydation überzuführen, führten zu keinem Resultate weder bei Behandlung mit wässeriger Permanganatlösung noch in Eisessiglösung. Bei sehr starker Konzentration wurde der Körper zum grössten Teil verbrannt.

XVI.

Verhalten des Bromwasserstoffadditionsproduktes des Sulfons gegen β-naphtalinsulfinsaures Natrium.

Analoge Versuche wie mit dem Dibromide wurden auch mit Bromwasserstoffadditionsprodukte ausgeführt: jedoch gelangten dieselben nicht zum Abschluss, da einerseits das Bromwasserstoffadditionsprodukt nicht in so reichlichem Masse zur Verfügung stand, andererseits die Einwirkung auf sulfinsaures Salz nicht so glatt verlief.

Bromwasserstoffadditionsprodukt in bekannter Weise mit β-naphtalinsulfinsaurem Natrium behandelt, lieferte ein stark verharztes Reaktionsprodukt, aus dem es nur mit Mühe gelang, einen festen Körper abzuscheiden. Letzterer stellte kein einheitliches Produkt dar; aus seiner alkoholischen Lösung konnte durch Äther eine schwer verbrennbare Substanz abgeschieden werden, die allem Anscheine nach noch anorganische Verbindungen enthielt. Aus der mit Äther versetzten alkoholischen Lösung schied sich nach dem Verdunsten ein Produkt ab, das bei ca. 123° schmolz.

Jedoch stimmten die Analysenresultate weder auf die Formel des Propylen-β-dinaphtylsulfons noch auf die des Propyl-β-naphtylsulfons, das gemäss der Gleichung:

$$CH_3 . CH . Br . CH_2 (SO_2 . C_{10} H_7) + C_{10} H_7 SO_2 Na + H_2 O + CH_3 . CH_2 . CH_2 . SO_2 . C_{10} H_7 + Na Br + C_{10} H_7 SO_3 H$$

hätte entstehen können.

Die nähere Untersuchung musste aus besagten Gründen unterbleiben.

XVII.

Verhalten des Bromwasserstoffadditionsproduktes gegen β-naphtylmerkaptidnatrium.

Nachdem das Bromwasserstoffadditionsprodukt in ganz analoger Weise wie das Dibromid mit β-Naphtylmerkaptidnatrium behandelt war, resultierte ein stark verharztes Produkt, aus dem Spuren eines weissen, flockigen, bei 137° schmelzenden Körpers abgeschieden werden konnten, der aber auffallender Weise einen höheren Kohlenstoffgehalt zeigte, als es dem nach der Gleichung:

$$CH_3 . CH . Br . CH_2 . SO_2 . C_{10} H_7 + C_{10} H_7 SNa =$$
$$CH_3 . CH(S . C_{10} H_7) . CH_2 (SO_2 . C_{10} H_7) + NaBr$$

zu erwartenden Thio-β-naphtylpropylen-β-naphtylsulfon zukommt.

Die nähere Untersuchung sowie die Oxydationsversuche mussten auch hier wegen Mangel an Substanz vorläufig unterbleiben. Die Resultate der vorliegenden Arbeit in kurzem zusammengefasst sind folgende:

I. Allyl-β-naphtylsulfon kann leicht durch Einwirkung von Allylbromid auf β-naphtalinsulfinsaures Natrium erhalten werden.

II. Allyl-β-naphtylsulfon gehört zu den nicht verseifbaren Sulfonen.

III. Durch Behandlung mit Natronlauge oder mit Wasser unter Druck lagern sich an das Sulfon die Bestandteile des Wassers an.

IV. Gegen naszenten Wasserstoff verhält sich das Sulfon indifferent.

V. Durch Brom wird dasselbe in das αβ-Dibromsubstitut des Normalpropyl-β-naphtylsulfons verwandelt.

VI. Das Dibromid wird durch Behandlung mit Wasser unter Druck vermutlich in ein hydroxyliertes Allyl-β-naphtylsulfon übergeführt.

VII. und IX. Das Sulfon lagert unter geeigneten Bedingungen die Bestandteile des Brom- resp. Jodwasserstoffs an.

VIII. und X. Das Brom- und Jodwasserstoffadditionsprodukt vermögen bei Behandlung mit Wasser unter Druck Brom gegen Hydroxyl auszutauschen.

XI. Durch alkoholisches Kali entsteht aus dem Bromwasserstoffadditionsprodukt Allyl-β-naphtylsulfon.

XII. Trimethylen-β-dinaphtylsulfon und Propylen-β-dinaphtylsulfon werden leicht erhalten bei der Behandlung von Trimethylenbromid resp. Propylenbromid mit β-naphtalinsulfinsaurem Natrium. Bei der Einwirkung des letzteren auf Allyltribromid entsteht neben Allyl-β-trinaphtylsulfon ein bei 157° schmelzender Körper, der stereoisomer ist mit Propylen-β-dinaphtylsulfon.

XIII. Letzteres Produkt wird ausschliesslich gebildet bei Behandlung des Dibromides des Sulfons mit β-naphtalinsulfinsaurem Natrium.

XIV. Auch benzolsulfinsaures Salz giebt mit dem Dibromid ein Disulfon.

XV. Das durch Einwirkung des Dibromides auf β-naphtylmerkaptidnatrium erhaltene Dithio-β-naphtylallyl-β-naphtylsulfon konnte durch Oxydation nicht in das Allyl - β - trinaphtylsulfon übergeführt werden.